

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年8月22日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/065212 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00794

(22) 国際出願日: 2002年1月31日 (31.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-34023 2001年2月9日 (09.02.2001) JP
特願2001-219570 2001年7月19日 (19.07.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金子 勇 (KANEKO, Isamu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 岡田 伸治 (OKADA, Shinji) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 川口 泰秀 (KAWAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 武部 洋子 (TAKEBE, Yoko) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町

1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 児玉 俊一 (KODAMA, Shun-ichi) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本領業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification type resist composition which is excellent in transparency to a radiation and in suitability for dry etching and gives a resist pattern excellent in sensitivity, resolution, flatness, heat resistance, etc. The resist composition is characterized by comprising: (A) a fluoropolymer which has repeating units formed by the cyclopolymerization of a fluorinated diene represented by the formula (1) and which has a blocked acid group as Q; (B) an acid-generating compound which generates an acid upon irradiation with light; and (C) an organic solvent. $CF_2=CR^1-Q-CR^2=CH_2$ (1) (In the formula, R^1 and R^2 each independently represents hydrogen, fluorine, methyl, or trifluoromethyl; and Q represents a divalent organic group which is either a blocked acid group capable of becoming an acid group by the action of an acid or an organic group capable of being converted to the blocked acid group.)

[続葉有]

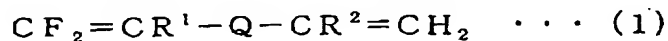
WO 02/065212 A1



(57) 要約:

放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与える化学増幅型レジスト組成物を提供すること。

式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーであってかつQにブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(B)および有機溶媒(C)を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換する基を有する有機基を表す。)

明 細 書

レジスト組成物

<技術分野>

本発明は、新規な含フッ素レジスト組成物に関する。さらに詳しくはKrF、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線やF₂エキシマレーザー等の真空紫外線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジスト組成物に関する。

<背景技術>

近年、半導体集積回路の製造工程において、回路パターンの細密化に伴い高解像度でしかも高感度の光レジスト材料が求められている。回路パターンが微細になればなるほど露光装置の光源の短波長化が必須である。250nm以下のエキシマレーザーを用いるリソグラフィ用途にポリビニルフェノール系樹脂、脂環式アクリル系樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等が提案されているが、十分な解像性、感度を有するに至っていないのが現状である。

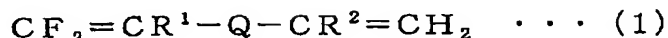
本発明が解決しようとする課題は、化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを与えるレジスト組成物を提供することである。

<発明の開示>

本発明は前述の課題を解決すべくなされた以下の発明である。

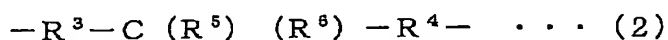
1) 式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーであってかつQがブロック化酸性基に変換しうる基を有する2価の有機基である場合は環化重合後に該基をブロック化酸性基に変換して得られる、ブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー(A)、光照射を受けて酸を発生す

る酸発生化合物 (B) および有機溶媒 (C) を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であってかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

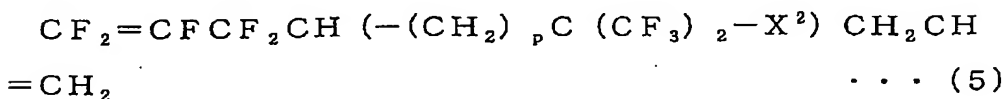
2) Qが式(2)で表される2価の有機基である、1)に記載のレジスト組成物。



(ただし、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 R^6 はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

3) 酸性基が酸性水酸基であり、ブロック化酸性基がブロック化された酸性水酸基である、1)または2)に記載のレジスト組成物。

4) 含フッ素ジエンが式(4)または式(5)で表される含フッ素ジエンである、1)、2)または3)に記載のレジスト組成物。



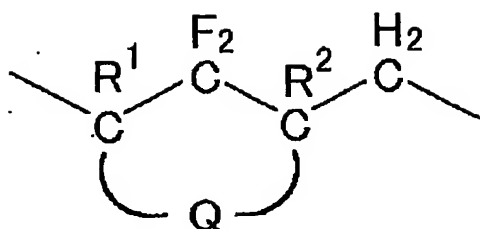
(ただし、 X^2 は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、pは1～3の整数を表す。)

5) 1)、2)、3)または4)に記載のレジスト組成物を基板上に塗布した後

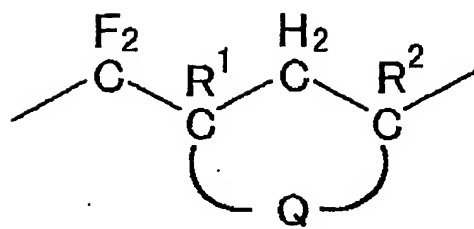
、有機溶媒（C）を除去して含フッ素ポリマー（A）と酸発生化合物（B）を含むレジストの薄膜を形成し、次いでその薄膜に前記酸発生化合物（B）より酸を発生せしめうる波長200nm以下の紫外線を照射してパターンを描くことを特徴とする、パターンの形成方法。

<発明を実施するための最良の形態>

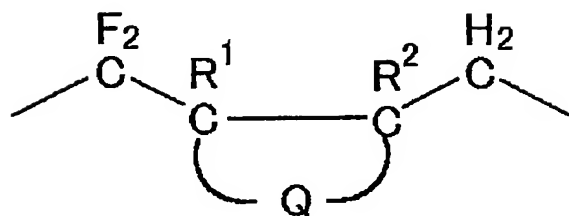
式（1）で表される含フッ素ジエン（以下、含フッ素ジエン（1）という。）の環化重合により、以下の（a）～（c）の繰り返し単位が生成すると考えられ、分光学的分析の結果等より含フッ素ジエン（1）の環化重合体は、繰り返し単位（a）、繰り返し単位（b）またはその両者を主たる繰り返し単位として含む構造を有する重合体と考えられる。なお、この環化重合体の主鎖とは重合性不飽和結合を構成する炭素原子（含フッ素ジエン（1）の場合は重合性不飽和二重結合を構成する4個の炭素原子）から構成される炭素連鎖をいう。



(a)



(b)



(c)

式(1)において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^1 としてはフッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。 R^2 としては水素原子またはメチル基が好ましい。 Q は2価の有機基であってかつ酸性基を発現することができるブロック化酸性基（以下、単にブロック化酸性基という。）またはブロック化酸性基に変換しうる基（以下、前駆体基という。）を有する有機基を表す。 Q が前駆体基を有する2価の有機基である場合は含フッ素ジエン(1)の環化重合後、重合体中の前駆体基はブロック化酸性基に変換される。

本発明における含フッ素ポリマー(A)はブロック化酸性基を有する。含フッ素ジエン(1)がブロック化酸性基を有する場合はその環化重合により含フッ素

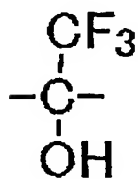
ポリマー (A) が得られ、含フッ素ジエン (1) が前駆体基を有する場合はその環化重合により得られた重合体の前駆体基をブロック化酸性基に変換することにより含フッ素ポリマー (A) が得られる。前駆体基としては、酸性基や酸性基に変換しうる基がある。酸性基はブロック化剤と反応させてブロック化酸性基に変換しうる。酸性基に変換しうる基としては目的ブロック化酸性基以外のブロック化酸性基であってもよい。ブロック部分の変換により目的とするブロック化酸性基に変換しうる。含フッ素ポリマー (A) のブロック化率 (ブロック化酸性基とブロック化されていない酸性基の合計に対するブロック化酸性基の割合) は 10 ~ 100 モル% が好ましく、特に 10 ~ 90 モル% が好ましい。

Q における両端の結合手間の最短距離は原子数で表して 2 ~ 6 原子であることが好ましく、特に 2 ~ 4 原子であることが好ましい (以下、この最短距離を構成する原子列を主幹部という。)。主幹部を構成する原子は炭素原子のみからなっているてもよく、炭素原子と他の 2 価以上の原子とからなっているてもよい。炭素原子以外の 2 価以上の原子としては、酸素原子、イオウ原子、1 価の基で置換された窒素原子などがあり、特に酸素原子が好ましい。酸素原子等は Q の両末端のいずれかまたは両方に存在しているてもよく、Q 中の炭素原子間に存在しているてもよい。

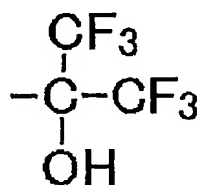
Q 中の主幹部には少なくとも 1 個の炭素原子が存在し、また Q 中の主幹部を構成する炭素原子にはブロック化酸性基、前駆体基、またはブロック化酸性基もしくは前駆体基を含む有機基が結合している。これら特定の基以外に主幹部を構成する炭素原子等には水素原子やハロゲン原子 (特にフッ素原子が好ましい。) が結合し、またアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、その他の有機基が結合しているてもよく、その有機基の炭素数は 6 以下が好ましい。

酸性基としては、酸性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基などがあり、特に酸性水酸基とカルボン酸基が好ましく、酸性水酸基が最も好ましい。酸性水酸基

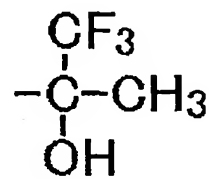
とは、酸性を示す水酸基であり、たとえばアリール基の環に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）、パーフルオロアルキル基（炭素数1～2のパーフルオロアルキル基が好ましい。）が結合した炭素原子に結合した水酸基、ジフルオロメチレン基に結合した水酸基、第3級炭素原子に結合した水酸基などがある。特に1または2個のパーフルオロアルキル基が結合した炭素原子に結合した水酸基が好ましい。パーフルオロアルキル基がトリフルオロメチル基の場合、たとえば、下記式（d-1）で表される2価の基における水酸基（すなわち、ヒドロキシトリフルオロメチルメチレン基の水酸基）や下記式（d-2）や下記式（d-3）で表される1価の基における水酸基（すなわち、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基や1-ヒドロキシ-1-メチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基の水酸基）が好ましい。



(d-1)



(d-2)



(d-3)

ブロック化酸性基は上記のような酸性基にブロック化剤を反応させて得られる。ブロック化酸性基はレジスト組成物における光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物（B）より発生する酸で酸性基に変換されうる基である。酸性基がカルボン酸基やスルホン酸基の場合アルカノールなどのブロック化剤を反応させて酸性基の水素原子をアルキル基などに置換しブロック化酸性基とすることができる。

酸性基が酸性水酸基の場合、ブロック化酸性基は酸性水酸基の水素原子を、ア

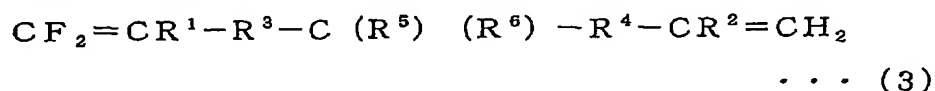
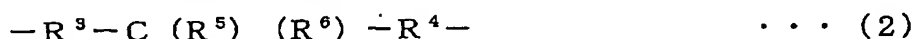
ルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状エーテル基などにより置換して得られるブロック化酸性基が好ましい。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルキル基としては、置換基（アリール基、アルコキシ基など）を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基の具体例としては、炭素数6以下のアルキル基（*tert*-ブチル基（ $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ）など）、全炭素数7～20のアリール基置換アルキル基（ベンジル基、トリフェニルメチル基、*p*-メトキシベンジル基、3, 4-ジメトキシベンジル基など）、全炭素数8以下のアルコキシアルキル基（メトキシメチル基、（2-メトキシエトキシ）メチル基、ベンジルオキシメチル基など）が挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアルコキシカルボニル基としては、全炭素数8以下のアルコキシカルボニル基があり、*tert*-ブトキシカルボニル基（ —COO （ $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ））などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましいアシル基としては、全炭素数8以下のアシル基があり、ピパロイル基、ベンゾイル基、アセチル基などが挙げられる。水酸基の水素原子を置換するのに好ましい環状エーテル基としてはテトラヒドロピラニル基などが挙げられる。

酸性水酸基をブロックするためには、アルコール類やカルボン酸またはこれらの活性誘導体などを反応させる。これらの活性誘導体としては、アルキルハライド、酸塩化物、酸無水物、クロル炭酸エステル類、ジアルキルジカーボネート（ジ-*tert*-ブチルジカーボネートなど）、3, 4-ジヒドロ-2*H*-ピランなどが挙げられる。水酸基をブロック化するのに有用な試薬の具体例は、A. J. Pearson及びW. R. Roush編、Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups, John Wiley & Sons (1999)に記載されている。

酸性基としては特に酸性水酸基が好ましく、ブロック化された酸性基としてはブロック化された酸性水酸基が好ましい。具体的なブロック化された酸性水酸基

としては、 $O(t-C_4H_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 OC
 $H(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が好ましい。

Qとしては下記式(2)で表される2価の有機基であることが好ましく、したがって含フッ素ジエン(1)としては下記式(3)で表される化合物が好ましい(R^1 、 R^2 は前記に同じ)。

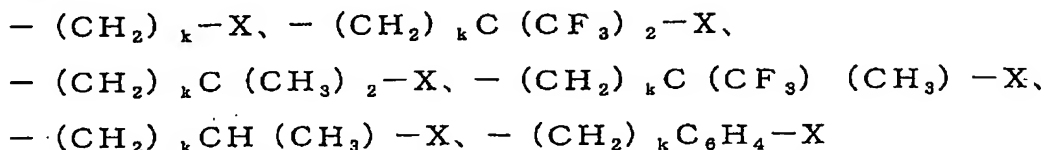


(ただし、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 R^6 はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

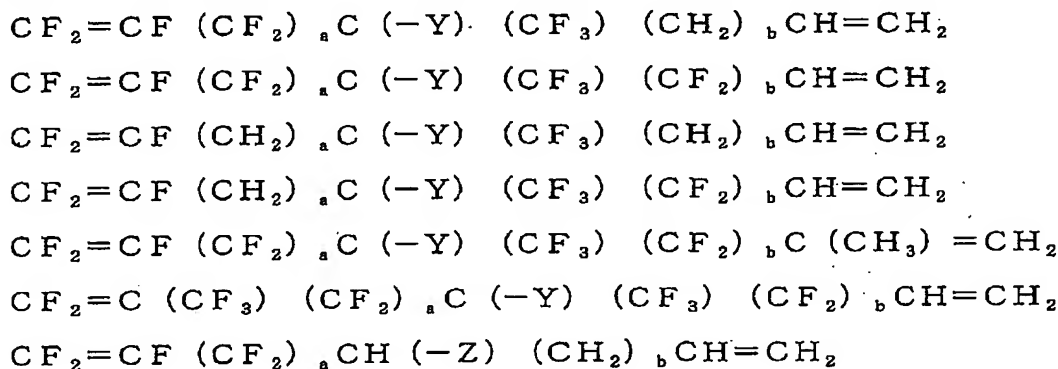
R^3 、 R^4 におけるアルキレン基としては $(CH_2)_m$ が好ましく、フルオロアルキレン基としては $(CF_2)_n$ が好ましい(m 、 n はそれぞれ1~3の整数)。 R^3 と R^4 の組合せにおいては、両者ともこれらの基である(その場合、 $m+n$ は2または3が好ましい。)か一方がこれらの基で他方が単結合または酸素原子であることが好ましい。 R^5 におけるアルキル基としてはメチル基が、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基が好ましい。

1価有機基である場合の R^6 としては、炭素数8以下の有機基が好ましく、ブロック化酸性基または酸性基を除く部分は炭化水素基またはフルオロ炭化水素基であることが好ましい。特にブロック化酸性基または酸性基を有する、炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のフルオロアルキル基、炭素数7~9のフェニルアルキル基(ただし、ブロック化酸性基等はフェニル基に結合)が好ましい。具

体的な R^6 としては、下記の基がある（ただし、 k は1～6の整数、 X はブロック化酸性基または酸性基、を表す。）。

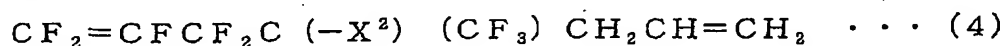


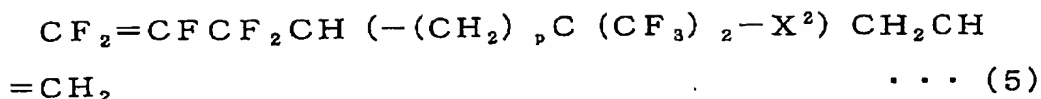
好ましい含フッ素ジエン（1）は以下の化学式で表される化合物である。



Y は X^1 または $-R^7-X^1$ を、 Z は $-R^7-X^1$ を表し、 X^1 は OH 、 $O(t-C_4H_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基を表し、 R^7 は $(CH_2)_pC(CF_3)_2$ 、 $(CH_2)_pC(CF_3)(CH_3)$ 、 $(CH_2)_pC_6H_4$ 、を表す。 a 、 b はそれぞれ独立に0～3の整数（ただし、 $a+b$ は1～3）、 p は1～3の整数を表す。最も好ましい X^1 は $O(t-C_4H_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $OCOO(t-C_4H_9)$ 、 $OCH(CH_3)OC_2H_5$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシ基であり、最も好ましい R^7 は $(CH_2)_pC(CF_3)_2$ である。 a 、 b はそれぞれ1であることが最も好ましい。

最も好ましい含フッ素ジエン（1）は下記式（4）および式（5）で表される化合物である。





(ただし、 X^2 は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、 p は1～3の整数を表す。)

含フッ素ポリマー(A)は、式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を必須成分として含むが、その特性を損なわない範囲でそれら以外のラジカル重合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は30モル%以下が好ましく、特に15モル%以下が好ましい。また、含フッ素ポリマー(A)は、式(1)で表される含フッ素ジエン単位を2種以上含んでもよい。

例示しうるモノマー単位として、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン類、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールなどの含フッ素環状モノマー類、パーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)などの環化重合しうるパーフルオロジエン類、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アダマンチル酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、シクロヘキセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン類等、無水マレイン酸、塩化ビニルなどに由来するモノマー単位が挙げられる。

また、補助的に、ブロック化された酸性基を有するモノマーも使用可能である。アクリル酸-tert-ブチル、メタアクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸テトラヒドロピラニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、tert-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$

$\text{CO}_2-\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$
等が挙げられる。

環状構造を有する含フッ素ポリマー (A) の分子量は、後述する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン換算数平均分子量は1,000~10万が適当であり、好ましくは2,000~2万である。数平均分子量が1,000未満であると、得られるレジストパターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、パターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

含フッ素ポリマー (A) は、前記モノマーを重合開始源の下で単独重合又は共重合させることにより得られる。また、対応するブロック化されていないモノマーを使用して含フッ素ポリマーを製造した後、その含フッ素ポリマー中の酸性基をブロック化剤でブロック化して含フッ素ポリマー (A) を得ることもできる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (B) は露光により発生した酸の作用によってポリマーに存在するブロック基を開裂させる。その結果レジスト膜の露光部がアルカリ性現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような光照射を受けて酸を発生する酸発生化合

物 (B) としては、通常の化学増幅型レジスト材に使用されている酸発生化合物が採用可能であり、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生化合物 (B) の例としては、下記のことを挙げることができる。

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフレート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(ナフチルアセトメチル) チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムトリフレート、ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムトリフレート、ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジメチル (4-ヒドロキシナフチル) スルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル) ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げられる。

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。具体例としては、フェニル-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、ナフチル-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン等の (トリクロロメチル) -s-トリアジン誘導体や、1, 1-ビス (4-クロロフェニル) -2, 2, 2-トリクロロエタン等を挙げられ

る。

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。具体例としては、ベンゾイントシレート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等を挙げることができる。本発明において、酸発生物(Ｂ)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(Ｃ)成分の有機溶媒は(Ａ)、(Ｂ)両成分を溶解するものであれば特に限定されるものではない。メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げられる。

本発明のレジスト組成物における各成分の割合は、通常含フッ素ポリマー(Ａ)100質量部に対し酸発生物(Ｂ)0.1~20質量部および有機溶媒(Ｃ)50~2,000質量部が適当である。好ましくは、含フッ素ポリマー(Ａ)100質量部に対し酸発生物(Ｂ)0.1~10質量部および有機溶媒(Ｃ)100~1,000質量部である。

酸発生物(Ｂ)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下し、また10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、正確なレ

ジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

本発明のレジスト組成物にはパターンコントラスト向上のための酸開裂性添加剤、塗布性の改善のために界面活性剤、酸発生パターンの調整のために含窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等を目的に応じ適宜配合できる。また本発明のレジスト組成物は、各成分を均一に混合した後0.1～2 μ mのフィルターによってろ過して用いることが好ましい。

本発明のレジスト組成物をシリコンウエハなどの基板上に塗布乾燥することによりレジスト膜が形成される。塗布方法には回転塗布、流し塗布、ロール塗布等が採用される。形成されたレジスト膜上にパターンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、その後現像処理がなされパターンが形成される。

照射される光としては、波長436nmのg線、波長365nmのi線等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー、波長157nmのF₂エキシマレーザー等の遠紫外線や真空紫外線が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、波長250nm以下の紫外線、特に波長200nm以下の紫外線（ArFエキシマレーザー光やF₂エキシマレーザー光）が光源として使用される用途に有用なレジスト組成物である。

現像処理液としては、各種アルカリ水溶液が適用される。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルアミン等が例示可能である。

<実施例>

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例にのみに限定されるものではない。なお、THFはテトラヒドロフラン、PTFEはポリテトラフルオロエチレンをいう。

(含フッ素ジエン (1) の合成例)

(合成例1) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成

2 L のガラス製反応反応器に $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の 108 g と脱水 THF 500 ml を入れ、 0°C に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ の 2M の THF 溶液 200 ml をさらに 200 ml の脱水 THF で希釈したものを約 5.5 時間かけて滴下した。滴下終了後 0°C で 30 分、室温で 17 時間攪拌し、2N 塩酸 200 ml を滴下した。水 200 ml とジエチルエーテル 300 ml を加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、85 g の $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($60\sim 66^\circ\text{C}/0.7\text{ kPa}$) を得た。

次いで 500 ml のガラス製反応器に亜鉛 81 g とジオキサン 170 ml を入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後 100°C に加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の 84 g をジオキサン 50 ml に希釈したものを 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、 100°C で 40 時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、30 g の $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($36\sim 37^\circ\text{C}/1\text{ kPa}$) を得た。

NMR スペクトル

^1H -NMR (399.8 MHz 、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシラン)

δ (ppm): 2.74 (d, $J=7.3$, 2H), 3.54 (b o a d s, 1H), 5.34 (m, 2H), 5.86 (m, 1H)。

^{19}F -NMR (376.2 MHz 、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (pp

m) : -75.7 (m, 3F), -92.2 (m, 1F), -106.57 (m, 1F), -112.6 (m, 2F), -183.5 (m, 1F)。

また、上記で得られた水酸基含有含フッ素ジエンにジ-tert-ブチルジカーボネートを反応させて水酸基をtert-ブトキシカルボニルオキシ基に変換した。

(含フッ素ポリマー (A) の合成例)

(合成例 2)

1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1, 6-ヘプタジエン $[\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCOO}-t-\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ 13.7 g および酢酸メチル 23 g を内容積 50 cc のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.30 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (70°C) で 6 時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、80°C で 16 時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環状構造を有する非結晶性ポリマー (以下、重合体 1A という) 10.0 g を得た。重合体 1A の分子量を GPC にて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 (Mn) 12,200、重量平均分子量 (Mw) 36,600 であり、 $M_w/M_n = 3.00$ であった。ガラス転移点は、155°C であり、室温で白色粉末状であった。

(合成例 3)

1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン $[\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ 10 g および酢酸メチル 23 g を内容積 50 cc のガラス製耐圧反応器

に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.24 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (70℃) で6時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150℃で12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環状構造を有する非結晶性ポリマー (以下、重合体 2A という) 8 g を得た。重合体 2A の分子量を GPC にて測定したところ、ポリスチレン換算で、数平均分子量 (M_n) 14,200、重量平均分子量 (M_w) 41,300 であり、 $M_w/M_n = 2.91$ であった。ガラス転移点は、148℃であり、室温で白色粉末状であった。

300 ml の3つ口フラスコに水素化ナトリウム (60%) 0.65 g、THF 16 ml を加えた。マグネチックスターラーにてよく攪拌した後、フラスコを氷浴に浸した。重合体 2A (水酸基濃度: 6.3 質量%) 4 g を THF 40 ml に溶かした溶液を滴下した。ポリマー溶液を完全に加えた後、発泡が収まったらフラスコを氷浴から外し、室温に戻した。予め *tert*-ブチルジカルボネート 3.56 g を THF 16 ml に溶かしておいた溶液をフラスコに加え、室温にて一晩攪拌した。過剰の水素化ナトリウムを処理するため氷水を加えるとポリマーが析出した。このポリマーを2回水洗した後、このポリマーをアセトンに溶かした。このポリマー溶液をヘキサンにて凝集し、凝集したポリマーを2回ヘキサンで洗った。得られたポリマーを真空乾燥機にて70℃、16時間乾燥を行い、*tert*-ブトキシカルボニル基でブロックされた水酸基を有するポリマー (以下、重合体 2B という。) 2.5 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$ (*tert*-ブトキシカルボニル基の *tert*-ブチル基: 1.52 ppm (9H)) により水酸基の 65% がブロックされていることを確認した。

(合成例 4)

300 ml の3つ口フラスコに二塩化コバルト（無水）0.01 g、アセトニトリル30 mlを加え、マグネチックスターラーにてよく攪拌した。合成例3で得られた重合体2A（水酸基濃度：6.3質量%）4 g及びエチルビニルエーテル1.6 gをジメチルスルフォキシド70 mlに溶かしたポリマー溶液を二塩化コバルト溶液へ滴下した。このとき反応溶液を室温に保持した。滴下終了後、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にあげ、析出したポリマーを回収し、2回水洗した。このポリマーをアセトンに溶かし、ヘキサンにて凝集し、凝集したポリマーを2回ヘキサンで洗った。得られたポリマーを真空乾燥機80℃16時間乾燥を行い、1-エトキシエチル基でブロックしたポリマー（以下、重合体2Cという。）1.8 gを得た。¹H-NMR（エトキシエチル基のメチン：4.13 ppm（1H））により水酸基の60%がブロックされていることを確認した。

（実施例1）

重合体1Aの1 gとトリメチルスルホニウムトリフレート0.05 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7 gに溶解させ、孔径0.2 μmのPTFE製フィルターを用いてろ過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.3 μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外光光度計で測定したところ193 nmの光線の透過率は78%、157 nmの光線の透過率は38%であった。

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38質量%

)で、 23°C で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量 $19\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

(実施例2)

合成例3で合成した重合体2Bの1gとトリメチルスルホニウムトリフレート 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 g に溶解させ、孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のPTFE製フィルターを用いる過してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後 80°C で2分間加熱処理して、膜厚 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外光光度計で測定したところ 193 nm の光線の透過率は 69% 、 157 nm の光線の透過率は 45% であった。

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザー光を照射し、その後 100°C で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液($2.38\text{ 質量}\%$)で、 23°C で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンが得られた。

(実施例3)

合成例4で合成した重合体2Cの1gとトリメチルスルホニウムトリフレート 0.05 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7 g に溶解させ、孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のPTFE製フィルターを用いる過してレジスト用の組成物

を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.3μmのレジスト膜を形成した。この膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの光線の透過率は82%、157nmの光線の透過率は51%であった。

窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量18mJ/cm²でレジスト膜の露光部のみが現像液に溶解除去され、ポジ型の0.25μmラインアンドスペースパターンが得られた。

(実施例4)

実施例1～3のレジスト膜のエッチング耐性を測定した。

[表1]

レジスト膜	エッチング耐性
実施例1	◎
実施例2	◎
実施例3	○

エッチング耐性：アルゴン/オクタフルオロシクロブタン/酸素混合ガスプラズマによりエッチング速度を測定し、ノボラック樹脂を1としたとき1.0及びそれ未満であるものを◎、1より大1.2未満のものを○、1.2より大なるものを×とした。

(合成例5) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成

10 Lのガラス製反応器に $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の758 gと脱水THF 4.5 Lを入れ、0℃に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ の2MのTHF溶液1.4 Lを約10.5時間かけて滴下した。滴下終了後0℃で30分、室温で12時間攪拌した後、クロロメチルメチルエーテル350 gを滴下し、さらに室温で92時間攪拌した。水1.5 Lを添加、分液し、有機層をエバポレーターで濃縮し得られた粗液を1.5 Lの水で2回水洗した。次いで減圧蒸留して、677 gの $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (53~55℃/0.17 kPa)を得た。

次いで3 Lのガラス製反応器に亜鉛577 gとジオキサン1.3 Lを入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後100℃に加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の677 gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃で47時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液に水2.5 Lとエーテル1.5 Lを加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過して粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留し、177 gの $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (43~45℃/0.6 kPa)を得た。

NMRスペクトル

^1H -NMR (399.8 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシラン) δ (ppm): 3.16 (broad, 2H), 3.44 (s, 3H), 4.95 (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 5.92 (m, 1H)。

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (

p p m) : -72.5 (m, 3F), -92.9 (m, 1F), -106.8 (m, 1F), -109.7 (m, 2F), -183.0 (m, 1F)。

(合成例6) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成

2 Lのガラス製反応器に $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の104 gと脱水THF 600 mlを入れ、0℃に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ の1MのTHF溶液 370 mlを7時間かけて滴下した。滴下終了後0℃で30分、室温で15時間攪拌し、2N塩酸 200 mlを滴下した。水 200 mlとジエチルエーテル 300 mlを加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、80 gの $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ (43~45℃/0.6 kPa)を得た。

次に、500 mlのガラス製反応器に亜鉛 80 gとジオキサン 220 mlを入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後100℃に加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ の80 gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃で40時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、37 gの $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ (40~42℃/2.4 kPa)を得た。

NMRスペクトル

^1H -NMR (399.8 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシラン) δ (p p m) : 4.89 (b r o a d s, 1H), 5.71 (m, 1H), 5.96 (m, 2H)。

^{19}F -NMR (376.2 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (p p m) : -74.1 (m, 3F), -91.9 (m, 1F), -106.7 (

m, 1 F), -113.1 (m, 2 F), -182.9 (m, 1 F)。

(合成例 7)

合成例 3 で得た重合体 2 A (水酸基濃度: 6.3 質量%) 5 g を THF 25 ml に溶解した溶液および水酸化ナトリウム 0.30 g をメタノール 8.5 ml に溶解した溶液を 200 ml フラスコに入れ、マグネチックスターラーにて一晩よく攪拌した後、減圧下で溶媒を留去した。次に、THF 25 ml を加え、更にクロロメチルメチルエーテル 0.60 g を THF 10 ml に溶解した溶液を加えた。重合体が徐々に溶解し、白濁した溶液となった。

上記溶液を室温にて数日攪拌した後、ジエチルエーテル 110 ml および純水 100 ml を加えて分液し、油層を水洗し、減圧下で溶媒を留去した。得られた固形物をジエチルエーテル 30 ml に溶解し、0.45 μ m のフィルターで濾過した。この濾液にヘキサンを加えて重合体を凝集させ、凝集した重合体を 2 回ヘキサンで洗浄した。得られた重合体を真空乾燥機 (1.7 kPa 以下、80℃) にて 16 時間乾燥を行い、メトキシメチル基 (以下 MOM 基と略す。) でブロックされた重合体 (重合体 7 A という) を 4.6 g 得た。¹H-NMR (MOM 基の -O-CH₂-O-: 4.7~5.4 ppm (2H)) により、重合体 7 A は水酸基の 18 モル% がブロックされたこと (ブロック化率が 18% であること) を確認した。

(合成例 8)

重合体 2 A の 5 g に対し、水酸化ナトリウムを 0.44 g、クロロメチルメチルエーテルを 0.89 g 使用する以外は合成例 7 と同じ方法で MOM 基でブロックされた重合体 (以下、重合体 8 A という。) を 5.0 g 得た。重合体 8 A のブロック化率は 40% であった。

(合成例 9)

重合体 2 A の 5 g に対し、水酸化ナトリウムを 0. 59 g、クロロメチルメチルエーテルを 1. 19 g 使用する以外は合成例 7 と同じ方法で MOM 基でブロックされた重合体（以下、重合体 9 A という。）を 4. 3 g 得た。重合体 9 A のブロック化率は 58 % であった。

(合成例 10)

重合体 2 A の 5 g に対し、水酸化ナトリウムを 0. 75 g、クロロメチルメチルエーテルを 1. 49 g 使用する以外は合成例 7 と同じ方法で MOM 基でブロックされた重合体（以下、重合体 10 A という。）を 4. 97 g 得た。重合体 10 A のブロック化率は 78 % であった。

(合成例 11)

重合体 2 A の 5 g に対し、水酸化ナトリウムを 0. 44 g、クロロメチルベンジルエーテルを 1. 88 g 使用する以外は合成例 7 と同じ方法でベンジルオキシメチル基（以下、BOM 基という。）でブロックされた重合体（以下、重合体 11 A という。）を 4. 4 g 得た。 $^1\text{H-NMR}$ （BOM 基の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$: 4. 6 ~ 5. 4 ppm (2H)）により、重合体 11 A のブロック化率は 56 % であることを確認した。

(合成例 12)

重合体 2 A の 5 g に対し、水酸化ナトリウムを 0. 44 g、クロロメチルメンチルエーテルを 2. 46 g 使用する以外は合成例 7 と同じ方法でメンチルオキシメチル基（以下 MM 基という。）でブロックされた重合体（重合体 12 A という。）

) を 4.1 g 得た。 $^1\text{H-NMR}$ (MM基の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$: 4.8~5.4 ppm (2H)) により、重合体12Aのブロック化率は35%であることを確認した。

(合成例13)

重合体2Aの5gに対し、水酸化ナトリウムを0.44g、2-メトキシエトキシメチルクロリドを1.05g使用する以外は合成例7と同じ方法で2-メトキシエトキシメチル基 (以下MEM基という。) でブロックされた重合体 (重合体13Aという。) を5.1g得た。 $^1\text{H-NMR}$ (MEM基の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$: 4.7~5.4 ppm (2H)) により、重合体13Aのブロック化率は45%であることを確認した。

(合成例14)

重合体2Aの5gに対し、水酸化ナトリウムを0.44g、クロロメチルエチルエーテルを1.05g使用する以外は合成例7と同じ方法でエトキシメチル基 (以下、EOM基という。) でブロックされた重合体 (以下、重合体14Aという。) を5.0g得た。 $^1\text{H-NMR}$ (EOM基の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$: 4.7~5.4 ppm (2H)) により、重合体14Aのブロック化率は36%であることを確認した。

(合成例15)

合成例1で得られた水酸基含有含フッ素ジエン (以下ジエン1という。) 5g、合成例5で得られた含フッ素ジエン (以下ジエン5という。) 5.7gおよび酢酸メチル23gを内容積50CCのガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド0.24gを添加した。系内

を凍結脱気した後、恒温振とう槽内（70℃）で6時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、重合体を再沈させた後、150℃で12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性重合体（以下重合体15Aという。）8.5gを得た。¹⁹F-NMRおよび¹H-NMRによって測定した重合体15A中のモノマー単位の組成は、ジエン1単位/ジエン5単位=52/48（モル比）であった。

上記重合体15Aの、THFを溶媒として用いてGPCにより測定したポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（Mn）12,000、重量平均分子量（Mw）34,800であり、Mw/Mn=2.90であった。示差走査熱分析（DSC）により測定した上記重合体15AのTgは129℃であり、上記重合体15Aの、熱重量分析（TGA）により測定した10%重量減少温度は363℃であった。重合体15Aは室温で白色粉末状の重合体であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、ジクロロペンタフルオロプロパン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）、パーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。¹⁹F-NMRおよび¹H-NMRにより合成例2および合成例3で得られた環化重合体と同様な繰り返し構造を有する環化重合体であることを確認した。

（合成例16）

合成例6で合成した水酸基含有含フッ素ジエンを合成例3と同じ方法で重合し水酸基含有含フッ素重合体を製造した。この重合体の、THFを溶媒として用いてGPCにより測定したポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（Mn）が10,000、重量平均分子量（Mw）が25,800であり、Mw/Mn=2.58であった。示差走査熱分析（DSC）により測定したTgは149℃であり、室温で白色粉末状の重合体であった。また、熱重量分析（TGA）により測定し

た10%重量減少温度は365℃であった。得られた重合体はアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、ジクロロペンタフルオロプロパン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。

上記重合体を合成例7と同様に処理して水酸基の一部をブロックした重合体を合成した。すなわち、上記重合体の5gに対し、水酸化ナトリウムを0.40g、クロロメチルメチルエーテルを0.8g使用する以外は合成例7と同じ方法でOM基でブロックされた重合体(以下、重合体16Aという。)を4.8g得た。重合体16Aのブロック化率は36%であった。

(実施例5～14)

合成例7～16で合成した重合体7A～16Aそれぞれ1gとトリメチルスルホニウムトリフレート0.05gとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解させ、孔径0.2μmのPTFE製フィルターを用いてろ過してレジスト用の組成物を製造した。

ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転塗布し塗布後80℃で2分間加熱処理して、膜厚0.3μmのレジスト膜を形成した。窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させた。そのマスクを通じてArFエキシマレーザ光を照射し、その後100℃で2分間露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。レジスト膜の光線透過率および現像試験結果を表2に示す。

[表 2]

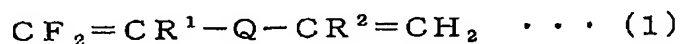
重合体	193nm 光線の透過 率 (%)	157nm 光線の透過 率 (%)	露光量 (mj /cm ²)	ラインアンド スペース幅 (L & S = 1 /1)
7A	85	55	14	0.25
8A	82	51	18	0.25
9A	80	48	20	0.25
10A	76	47	22	0.25
11A	40	30	25	0.28
12A	67	48	20	0.25
13A	83	49	20	0.25
14A	81	50	20	0.25
15A	80	51	18	0.30
16A	83	55	17	0.30

<産業上の利用の可能性>

本発明のレジスト組成物は化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを容易に形成できる。

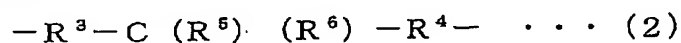
請求の範囲

1. 式 (1) で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマーであつてかつQがブロック化酸性基に変換しうる基を有する2価の有機基である場合は環化重合後に該基をブロック化酸性基に変換して得られる、ブロック化酸性基を有する含フッ素ポリマー (A)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (B) および有機溶媒 (C) を含むことを特徴とするレジスト組成物。



(ただし、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表し、Qは2価の有機基であつてかつ酸により酸性基を発現することができるブロック化酸性基または該ブロック化酸性基に変換しうる基を有する有機基を表す。)

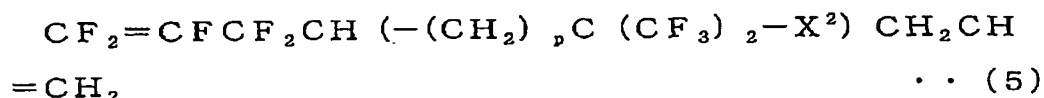
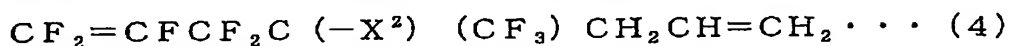
2. Qが式 (2) で表される2価の有機基である、請求項1に記載のレジスト組成物。



(ただし、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数3以下のフルオロアルキレン基、 R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、 R^6 はブロック化酸性基、酸性基またはブロック化酸性基もしくは酸性基を有する1価有機基、を表す。)

3. 酸性基が酸性水酸基であり、ブロック化酸性基がブロック化された酸性水酸基である、請求項1または2に記載のレジスト組成物。

4. 含フッ素ジエンが式(4)または式(5)で表される含フッ素ジエンである、請求項1、2または3に記載のレジスト組成物。



(ただし、 X^2 は $\text{O}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 OCH_2OCH_3 、 $\text{OCOO}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ または2-テトラヒドロピラニルオキシ基、 p は1～3の整数を表す。)

5. 含フッ素ポリマー(A)が、式(1)で表される含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位と他のモノマーが重合した繰り返し単位を含み、他のモノマーが重合した繰り返し単位の割合が30モル%以下のコポリマーである、請求項1、2、3または4に記載のレジスト組成物。

6. レジスト組成物が、波長200nm以下の紫外線による露光のためのレジスト組成物である、請求項1、2、3、4または5に記載のレジスト組成物。

7. 波長200nm以下の紫外線が、ArFエキシマレーザ光または F_2 エキシマレーザ光である、請求項6に記載のレジスト組成物。

8. 請求項1、2、3、4または5に記載のレジスト組成物を基板上に塗布した後、前記有機溶媒(C)を除去して前記含フッ素ポリマー(A)と前記酸発生化合物(B)を含むレジストの薄膜を形成し、次いでその薄膜に前記酸発生化合物

(B) より酸を発生せしめうる波長 200 nm 以下の紫外線を照射してパターンを描くことを特徴とする、パターンの形成方法。

9. 波長 200 nm 以下の紫外線が、ArF エキシマレーザー光または F₂ エキシマレーザー光である、請求項 8 に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-305428, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	1-9
A	JP, 11-95431, A (Hitachi Chemical Co., Ltd. and another), 09 April, 1999 (09.04.99), Full text (Family: none)	1-9
A	JP, 9-43856, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 February, 1997 (14.02.97), Full text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 March, 2002 (12.03.02)

Date of mailing of the international search report
02 April, 2002 (02.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/039 H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/039 H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-305428 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.11.05 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 11-95431 A (日立化成工業株式会社 他1) 1999.04.09 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 9-43856 A (旭硝子株式会社) 1997.02.14 全文 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.03.02

国際調査報告の発送日

02.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

秋月 美紀子



2M

7906

電話番号 03-3581-1101 内線 6221

THIS PAGE BLANK (USPTO)